

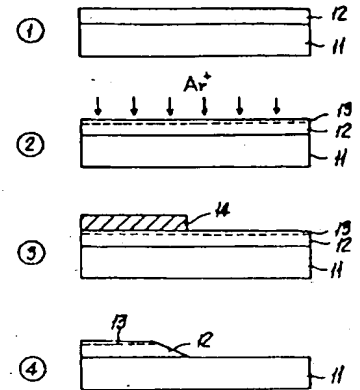
533 Rec'd PCT/JP 16 AUG 2000

(54) ETCHING METHOD FOR INSULATING FILM

(11) 5-82502 (A) (43) 2.4.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-265029 (22) 14.10.1991 (33) JP (31) 91p.186505 (32) 25.7.1991
 (71) RICOH CO LTD (72) AKIHIKO HIROE
 (51) Int. Cl.⁵ H01L21/306, C23F4/00

PURPOSE: To provide the etching method for an insulating film on which a taper, having a gentle taper angle, can be formed on the edge part of the insulating film.

CONSTITUTION: In the etching method for an insulating film in which the edge part of pattern of the insulating film is worked into a taper form by implanting ions into at least part of the surface of the insulating film 12 to form a high-etching-rate layer 13 and selectively removing the desired pattern of the insulating film by chemical etching, the etchant used therein is formed by diluting with pure water the ordinary etchant such as a buffer hydrofluoric solution (BHF) and the like. As a result, a gentle taper angle θ can be formed by the usage of etchant which is diluted by pure water.



(54) MICROSCOPICALLY WORKED SURFACE TREATMENT AGENT CONTAINING LITTLE PARTICULATES

(11) 5-82503 (A) (43) 2.4.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-269982 (22) 20.9.1991
 (71) HASHIMOTO KASEI K.K. (72) TADAHIRO OMI(2)
 (51) Int. Cl.⁵ H01L21/308

PURPOSE: To develop buffered fluoric acid containing small number of particles.

CONSTITUTION: At least a kind, selected from the group of surfactant consisting of specific aliphatic carboxylic acid, aliphatic carboxylic acid salt, aliphatic amine and aliphatic alcohol, is added to the mixed solution consisting of hydrofluoric acid, a hydrofluoric ammonium solution and water.

(54) SURFACE TREATMENT METHOD FOR GaAs WAFER

(11) 5-82504 (A) (43) 2.4.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-268625 (22) 20.9.1991
 (71) FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE (72) JUNJIRO SHIROKAWA(2)
 (51) Int. Cl.⁵ H01L21/308

PURPOSE: To conduct an etching treatment while mirror-face and surface accuracy are being maintained by a method wherein the treatment is performed using an aqueous solution in which the volume ratio of concentrated ammonia water to a hydrogen peroxide solution (30%) is made ammonium-excessive.

CONSTITUTION: When a GaAs wafer is going to be surface-treated, the wafer is treated by an etching solution formed by mixing concentrated ammonia water (28%) of 1 to 500 pts.vol. with a hydrogen peroxide solution (30%) of 1 pt.vol. and conditioning the mixture with 1 to 500 pts.vol. of water after conducting a mirror-face polishing process. As a result, an etching treatment can be conducted maintaining the GaAs wafer in a mirror-face state.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 8 2 5 0 3

(43) 公開日 平成 5 年 (1 9 9 3) 4 月 2 日

(51) Int. Cl. ⁵

H01L 21/308

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 7342-4M

G 7342-4M

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 3 - 2 6 9 9 8 2

(22) 出願日 平成 3 年 (1 9 9 1) 9 月 2 0 日

(71) 出願人 0 0 0 1 6 2 8 4 7

橋本化成株式会社

大阪市西区西本町 2 丁目 3 番 6 号 (山岡ビル)

(72) 発明者 大見 忠弘

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋 2 丁目 1 番 1 7 - 3 0 1

(72) 発明者 三木 正博

大阪府大阪市阿倍野区帝塚山一丁目 2 3 番 1 4 - 5 2 1

(72) 発明者 菊山 裕久

奈良県奈良市あやめ池北 3 丁 7 - 1 3

(74) 代理人 弁理士 尾関 弘

(54) 【発明の名称】微粒子の含有量の少ない微細加工表面処理剤

(57) 【要約】

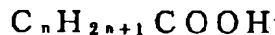
【目的】粒子数の少ないバッファードフッ酸を開発すること。

【構成】フッ化水素酸、フッ化アンモニウム溶液及び水からなる混合液に、特定の脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸の塩、脂肪族アミン及び脂肪族アルコールからなる界面活性剤の群から選ばれた少なくとも 1 種を含有せしめること。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ化水素酸、フッ化アンモニウム溶液及び水からなる混合液に、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸の塩、脂肪族アミン及び脂肪族アルコールからなる界面活性剤の群から選ばれた少なくとも1種を含有せしめてなる微細加工表面処理剤であって、上記脂肪族カルボン酸が一般式【化1】（ n は4～11の整数を表す。）で示される化合物であり、また脂肪族カルボン酸の塩が、一般式【化2】（ n は4～11の整数を表す。）で示される塩であり、脂肪族アミンが一般式【化3】（ n は5～14の整数で表す。）で示される化合物であり、且つ脂肪族アルコールが、一般式【化4】（ n は4～12の整数を表す。）で示される化合物の少なくとも一種を含有して成る微粒子の含有量の少ない微細加工表面処理剤。

【化1】



【化2】



【化3】



【請求項2】 フッ化水素酸、フッ化アンモニウム溶液及び水からなる上記混合物が、フッ化水素（HF）を0.1～10重量%及びフッ化アンモニウム（ NH_4F ）を0.01～40重量%を含有するものである請求項1に記載の表面処理剤。

【請求項3】 界面活性剤の合計添加量が全組成物に対し0.1～10ppmでその微細加工表面処理剤の表面張力が50dyn/cm以上である請求項1に記載の表面処理剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、微細加工表面処理剤に関する。更に詳しくは半導体素子製造時にエッチング面を湿式で微細加工するとき、微粒子によりエッチング不良が生じない粒子数の少ない表面処理剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体素子を製造する際には、通常シリコン上の酸化膜が湿式でエッチングされる。またエッチング前後のシリコン面の洗浄のために、フッ化水素酸とフッ化アンモニウム溶液を混合した溶液、いわゆるバッファードフッ酸溶液が使用される。最近の技術の急速な進歩につれて、半導体素子に関する分野に於いても益々高度化が図られ、例えば半導体素子の集積度が進むに従って、素子の線幅が段々細くなってきており、具体的には、例えばメモリーを例にとると1M DRAMでは1～1.3 μ m、4M DRAMでは0.7～0.8 μ mという線幅になってきている。更に16M DRAMでは0.5 μ mと益々細い線幅が用いられるように

なる。またその線幅をエッチングする際、線幅の1/10の粒径の微粒子が線幅上に残存すれば、素子の不良を引き起こすと報告されている。

【0003】 しかし、従来のバッファードフッ酸の微粒子数は、0.3 μ m以上の粒子で1ml中に30個～100個程度であり、このような粒子の多い表面処理剤では、今後集積度が上がり線幅が小さくなった時に使用できなくなる。線幅の微小化が進むにつれて、半導体素子の信頼性及び歩留り向上の為にエッチング剤や洗浄剤中の微粒子のより少ない表面処理剤が要求される。

【0004】 このような現状に鑑み、特開昭61-207586号には、新しいエッチング剤が開発されている。これらのものは界面活性剤の種類として、水溶性界面活性剤であれば陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤および非イオン界面活性剤のいずれでも良いということであるが、陰イオン界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸塩を添加することにより、逆に粒子を増加することが認められた。また非イオン系界面活性剤であるポリオキシエチレン誘導体の界面活性剤を添加しても同様に粒子の増加が認められる。このように界面活性剤であればいかなる界面活性剤でも良いというわけではない。

【0005】 特公平3-17372号には脂肪族カルボン酸、脂肪族アミンあるいはアルコールを添加することにより、バッファードフッ酸溶液中の微粒子が減少することを報告しているが、この発明では界面活性剤の濃度が10ppm～1000ppmの範囲の添加量であり、主に表面張力や接触角の低下およびぬれ性向上の目的のために、界面活性剤の添加量は実質的には数百ppm添加しているものである。

【0006】 しかしながら、界面活性剤を数百ppm添加すると、表面張力が約35dyn/cmに低下し、元来撥水性であったシリコン表面がバッファードフッ酸でぬれるようになり、シリコン表面に親水性を与える。従来エッチングの終点、つまり酸化膜をエッチングし、下地のシリコン面が出て来たとき、シリコン面の撥水性によりエッチングの終点を目視で判定していた。しかしながら、界面活性剤を数百ppm添加したバッファードフッ酸の場合、エッチングの終点でシリコン面が出てきても、バッファードフッ酸がシリコン面をぬらすため、エッチングの終点を判定できない欠点を有していた。従って、表面張力や接触角を低下させることなく、粒子数のみを低下させるにはどのような方法にすれば良いかということ为解决するものではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明が解決しようとする課題は、表面張力や接触角を低下させることなく、粒子数を低減できるバッファードフッ酸を開発することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の上記微細加工表面処理剤の低粒子化の為に、従来から研究を続けてきたが、この研究において少量の炭化水素系の界面活性剤を 10 ppm に達しない範囲で添加することにより、表面張力や、シリコン面・レジスト面に対する接触角を低下させることなく、粒子の低粒子化が図られることを見いだして、この発明を完成した。また、従来バッファードフッ酸をポリ容器（ポリエチレン、ポリプロピレン、PFA 等）に充填した場合、経時的に粒子が増加する傾向があった。しかし本発明の界面活性剤を少量添加することにより、ポリ容器からの粒子発生を抑制する効果があり、充填三カ月後においても充填時の粒子数を維持することが出来ることを見いだして、本発明を完成したのである。

【0009】

【発明の構成並びに作用】本発明で使用される界面活性剤としては、脂肪族アルコール、或いは脂肪族カルボン酸およびその塩、或いは脂肪族アミン塩のいずれでも良く、これらの界面活性剤は一種または二種以上の混合系で使用され、その形態としては固体のまま或いは液状で良い。その添加量は全組成物に対し、10 ppm 未満好ましくは 0.1 ~ 10 ppm 未満程度である。

【0010】界面活性剤の添加量の増加により粒子数は減少する。界面活性剤の添加量はバッファードフッ酸中のフッ化アンモニウムやフッ化水素酸濃度により異なる。また界面活性剤の種類によっても異なり、界面活性剤中の C の数の少ない活性剤の場合、相対的に量が増加し、C の数が大きくなる程、少量の添加で効果を発揮する。

【0011】図 1 にフッ化水素酸 6 %、フッ化アンモニウム 3.0 % のバッファードフッ酸にオクチルアミンを添加したときの例を示す。但し、図中の数字は表面張力である。

【0012】

【図 1】

【0013】また、図 2 に同じ組成のバッファードフッ酸に n-バレイアン酸 ($C_{11}H_{23}COOH$) を添加したときの例を示す。同じく図中の数字は表面張力を示す。

【0014】

【図 2】

【0015】これら界面活性剤を添加すべきバッファードフッ酸中のフッ化水素濃度は 0.1 ~ 10 重量 %、フッ化アンモニウム濃度は 0.01 ~ 40 重量 % である。低粒子化や経時変化による粒子の増加を抑制する作用の詳細な機構は明らかにされていないが、界面活性剤が微粒子を核にミセルを形成し、粒子を凝集させ充填時の濾過によって粒子が除去出来るものと考えられる。

【0016】またポリ容器に充填して粒子の増加が抑制されるのは、界面活性剤の単分子層が容器の壁面に吸着されることにより、バッファードフッ酸が直接ボトル材

質を攻撃して、ボトルの劣化を抑制するためだと考えられる。これらの作用により界面活性剤を微量添加することによりバッファードフッ酸の粒子を低下させることが出来る。

【0017】さらにバッファードフッ酸の表面張力やぬれ性を変化させないため、シリコン面に対して撥水性を示す。半導体製造プロセスでエッチングの終点をシリコン面の撥水性により判別している。その際、シリコン面に対して撥水性を示すため、従来のプロセスのごとく終点を判別することが可能である。表面張力とシリコン面のぬれ性の関係を図 3 に示す。

【0018】

【図 3】

【0019】この図 3 はバッファードフッ酸にシリコンウエハーを浸漬後垂直に引き上げたときの状態の説明図である。

【0020】このように表面張力が 50 dyn/cm 以上であればシリコン面を全くぬらすことがない。

【0021】本発明で使用される界面活性剤の 1 種たる脂肪族カルボン酸は、一般式【化 1】（n は 4 ~ 11 の整数を表す。）で示される化合物である。この際炭素数が上記範囲をはずれると粒子数が多くなる傾向がある。これらカルボン酸の具体例を例示すれば、次の通りである。

【0022】

【化 1】

【0023】 C_4H_9COOH 、 $C_5H_{11}COOH$ 、 $C_6H_{13}COOH$ 、 $C_7H_{15}COOH$ 、 $C_8H_{17}COOH$ 、 $C_9H_{19}COOH$ 、 $C_{10}H_{21}COOH$ 、 $C_{11}H_{23}COOH$

【0024】また脂肪族カルボン酸塩は、一般式【化 2】（n は 4 ~ 11 の整数を表す。また R は水素原子または炭素数 4 ~ 12 のアルキル基を表す。）で示される塩である。この際炭素数が上記範囲をはずれると粒子数が多くなる。例示すれば次の通りである。

【0025】

【化 2】

【0026】 $C_4H_9COONH_4$ 、 $C_5H_{11}COONH_4$ 、 $(H_{11}C_7)_2$ 、 $C_6H_{13}COONH_4$ 、 $(H_{11}C_8)_2$ 、 $C_7H_{15}COONH_4$ 、 $C_8H_{17}COONH_4$

【0027】脂肪族アミンは一般式【化 3】（m は 5 ~ 14 の整数を表す。）で示される化合物である。この際炭素数が上記範囲をはずれると粒子数が多くなる。例示すれば次の通りである。

【0028】

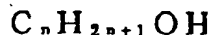
【化 3】

【0029】 $C_5H_{11}NH_2$ 、 $C_6H_{13}NH_2$ 、 $C_7H_{15}NH_2$ 、 $C_8H_{17}NH_2$ 、 $C_9H_{19}NH_2$ 、 $C_{10}H_{21}NH_2$ 、 $C_{11}H_{23}NH_2$

【0030】脂肪族アルコールは一般式【化 4】（n は 4 ~ 12 の整数を表す。）で示される化合物である。例示すれば次の通りである。

【0031】

【化4】



【0032】 $C_8H_{17}OH$ 、 $C_7H_{15}OH$ 、 $C_6H_{13}OH$ 、 $C_5H_{11}OH$ 、 C_4H_9OH 、 C_3H_7OH 、 C_2H_5OH 、 C_1H_3OH

【0033】これら界面活性剤を添加すべきバッファードフッ酸溶液を調製する手段自体は何等限定されない。その代表的な方法はフッ化水素酸にアンモニアガスを吹き込む方法や、フッ化水素酸にフッ化アンモニウム溶液を添加する方法等を例示出来る。バッファードフッ酸中のHF濃度は0.1～10重量%、 NH_4F 濃度は0.01～40重量%であり、例えば50重量%フッ化水素酸1部に、40重量%フッ化アンモニウム溶液9部を混合すると、HF5.0重量%と NH_4F 36.0重量%含有するバッファードフッ酸溶液が得られる。

【0034】本発明の微細加工表面処理剤は、上記特定の界面活性剤の少なくとも1種が特定量含有されているもので、この界面活性剤の作用により、微細加工表面処理剤は表面張力を低下せしめず、且つエッチング面に対する接触角も小さくせしめずに粒子数を低下せしめることが出来る。

【0035】界面活性剤を混合系で用いることにより、相溶性、発泡性やぬれ性を、単味の場合より、より多様に変化させて種々の微細加工条件に対応することが出来る。特に注目すべき点は、上記特定の界面活性剤を含有せしめたことにより、微細加工表面処理剤を濾過しても、界面活性剤が分離されず、表面張力が変化せず、ひいてはそのエッチング活性が低下しないことである。このような優れた作用が何故上記特定の界面活性剤にのみ発生するのか、その詳細な理由は明確には明らかとなっていない。

【0036】

【発明の効果】本発明で製造したエッチングや洗浄で用いられる表面処理剤は、粒子が少ないため、粒子によるエッチング不良や不均一エッチングを防止するだけでなく、クリーンなウエハー洗浄剤として使用され、微細加工における高度の均質性が確保され、且つ歩留りが向上できるという効果がある。

【0037】

【実施例】

【0038】本発明の技術内容を明確にするために、代表的な例を抽出して実施例として例示する。尚、%とは重量%を示す。

【0039】

【実施例1】0.3 μm 以上の粒子が1mlあたり25個であったバッファードフッ酸（フッ化水素6%、フッ化アンモニウム30%）の溶液に、ヘキシルアミンを10ppm添加し、濾過後充填したものを液中の0.3 μm 以上の微粒子数を測定した結果、界面活性剤を添加することにより4個/mlに減少していた。またこれを6

0日経過後に測定しても4個/mlと増加していなかった。またこのときの表面張力は72dyn/cmであった。

【0040】

【比較例1】調整時0.3 μm 以上の粒子が1mlあたり25個であったバッファードフッ酸（フッ化水素6%、フッ化アンモニウム30%）を充填、60日間放置した後粒子を測定したところ850個/mlに増加していた。

【0041】

【実施例2】0.3 μm 以上の粒子が1mlあたり25個であったバッファードフッ酸（フッ化水素1.6%、フッ化アンモニウム38.7%）の溶液に、ノニルアミンを5ppm添加し、濾過後充填したものについて、液中の0.3 μm 以上の微粒子数を測定した結果、界面活性剤を添加することにより6個/mlに減少していた。またこれを90日経過後に測定しても6個/mlと増加していなかった。またこのときの表面張力は70dyn/cmであった。

【0042】

【比較例2】調整時0.3 μm 以上の粒子が1mlあたり25個であったバッファードフッ酸（フッ化水素1.6%、フッ化アンモニウム38.7%）を充填、90日間放置した後、粒子を測定したところ、900個/mlに増加していた。

【0043】

【実施例3】0.3 μm 以上の粒子が1mlあたり25個であったバッファードフッ酸（フッ化水素4.5%、フッ化アンモニウム10.0%）の溶液に、n-バレリアン酸を3ppm添加し、濾過後充填したものを液中の0.3 μm 以上の微粒子数を測定した結果、界面活性剤を添加することにより0.8個/mlに減少していた。またこれを30日経過後に測定しても0.8個/mlと増加していなかった。またこのときの表面張力は55dyn/cmであった。

【0044】

【比較例3】調整時0.3 μm 以上の粒子が1mlあたり25個であったバッファードフッ酸（フッ化水素4.5%、フッ化アンモニウム36.4%）を充填、30日間放置した後粒子を測定したところ300個/mlに増加していた。

【0045】

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】図1はバッファードフッ酸にオクチルアミンを添加したときの粒子数とオクチルアミンの添加量との関係を示すグラフである。

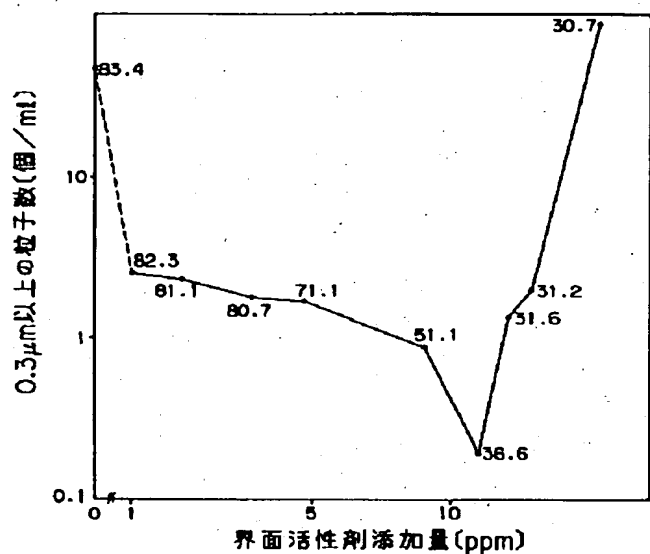
【0047】

【図2】図2はバッファードフッ酸にn-バレリアン酸を添加したときの粒子数とn-バレリアン酸の添加量と

の関係を示すグラフである。

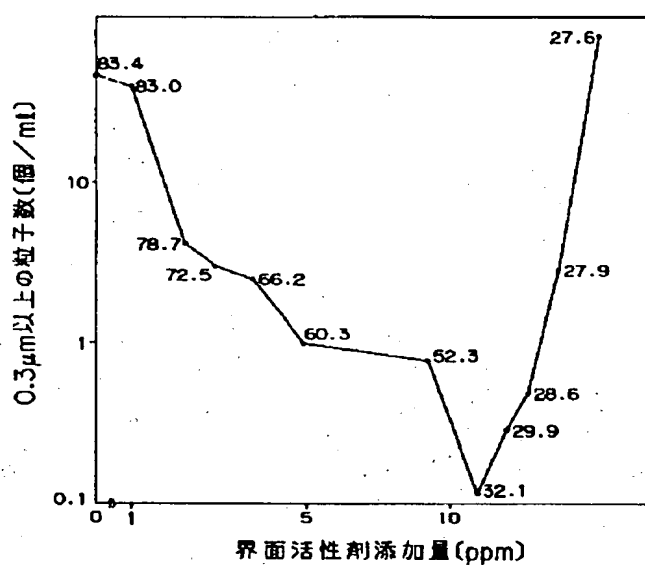
【 0 0 4 8 】

【 図 1 】

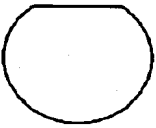
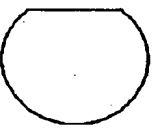


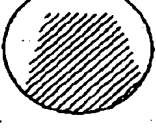
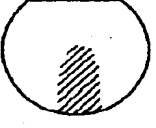


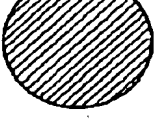



【 図 3 】 図 3 は表面張力とシリコン面のぬれ性の関係を示すグラフである。

【 図 2 】



【図 3】

表面張力 dyne/cm	バッファードフッ酸に浸漬した時の シリコンウエハ面に対する濡れ性		備 考
83.4 50	引き上げ直後 	1 分後 	全く濡れない
45			下端にのみ液滴付着
35			時間とともに上端 及び両端部から 濡れなくなる
30			1分間経過後でも 完全に濡れている
20			同上